Ueber

einige Vinylverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde der Naturwissenschaft

unter dem Præsidium

von

Dr. **F. Hoppe-Seyler,**
o. Professor der angewandten Chemie an der Universität Tübingen

vorgelegt von

Eugen Baumann
aus Cannstatt.

Tübingen, 1872.
Druck von Heinrich Laupp.

Durch die Untersuchungen von Sawitsch wurde festgestellt, dass Bromvinyl durch alkoholisches Kali und durch verschiedene Alkoholate in der Siedhitze in der Weise zerlegt wird, dass sich Acetylen bildet und Bromwasserstoff abgespalten wird; dieses leichte Zerfallen der Vinylgruppe hat die bis jetzt angestellten Versuche den Vinylalkohol selbst oder Verbindungen desselben darzustellen, entweder vollständig scheitern lassen, oder haben dieselben zu keinem entscheidenden Resultate geführt. Semenoff [1]) gibt zwar an, dass er durch Einwirkung von oxalsaurem Silber auf Jodvinyl einen Oxalsäurevinyläther erhalten habe; ebenso will Miasnikoff [2]) durch Zersetzung von Bromvinyl mit essigsaurem Kali einen Essigsäurevinyläther dargestellt haben; allein beide scheinen von den Körpern, die sie für solche Verbindungen hielten, so geringe Mengen in Händen gehabt zu haben, dass sie dieselben nicht genauer untersuchen, ja nicht einmal analysiren konnten. Auf der andern Seite existirt allerdings eine Klasse von Verbindungen, in welche die Vinylgruppe unzersetzt übergeführt werden kann, die von A. W.

1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 673.
2) Annal. Chem. 115. 329.

Hofmann dargestellten Trimethyl- und Triäthyl-Vinylammoniumbromide.

Während die bis jetzt vorliegenden Untersuchungen es sicher gestellt haben, dass vom Brom oder Jodvinyl aus keine Hydroxylverbindung des Vinyls erhalten werden kann, und die Angaben über Verbindungen des Vinyls mit Säuren jedenfalls noch der Bestätigung bedürfen, kann sich die Frage erheben, ob die oben erwähnte von Sawitsch untersuchte Einwirkung von Alkoholat auf Bromvinyl unter modificirten Umständen nicht in anderer Weise verläuft. Da viele Reaktionen bei verschiedenen Temperaturen oft sehr verschieden verlaufen, so lag die Möglichkeit nahe, dass durch Einwirkung von Vinylverbindungen auf Natriummethylat bei gewöhnlicher Temperatur vielleicht eine glatte oder theilweise Einführung des Vinyls in den Methylalkoholrest erzielt werden könnte; in diesem Falle wäre also als Produkt dieser Einwirkung zunächst ein Vinylmethyläther zu erwarten, der indessen bei der leichten Fähigkeit des Vinylrestes zu zerfallen, sich möglicherweise auch in einen isomeren Körper in nächster Linie den Allylalkohol umwandeln konnte.

Ferner konnte es von Interesse sein, das Verhalten des Brom- (Chlor) und Jodvinyls in dieser Beziehung zu vergleichen und zu untersuchen, ob und in welcher Weise die Jodverbindung, wie in vielen andern Fällen sich unterscheidet von dem Verhalten der Chlor- oder Bromverbindung.

Diese Betrachtungen haben mich zu der nachstehenden Arbeit veranlasst; ich stellte mir zunächst die Aufgabe, das Verhalten der Vinylverbindungen in der

oben erwähnten Richtung zu untersuchen, wurde aber während der Arbeit selbst auf interessante Isomerien des Brom- und Chlorvinyls geführt, deren Entstehungsweise und Eigenschaften im 2ten Theile der Arbeit beschrieben sind.

I. Einwirkung von Natriummethylat auf überschüssiges Jod- und Bromvinyl bei gewöhnlicher Temperatur.

Zu dem Versuche die Vinylgruppe in andere Verbindungen überzuführen, schien mir zunächst das Jodvinyl die geeignetste Vinylverbindung zu sein. Nach Régnault wird dasselbe gewonnen durch Kochen von Aethylenjodür mit überschüssigem alkoholischem Kali; bei dem Versuche, dasselbe auf diese Weise darzustellen, erhielt ich indessen aus ca. 20 gramm Aethylenjodür nur wenige Tropfen einer schweren öligen Flüssigkeit; aus einer Reihe von Versuchen, die ich in der Folge anstellte, um eine bessere Ausbeute zu erhalten, gewann ich eine kleine Quantität von ca. 2 gramm Jodvinyl; dieses wurde mit reinem Natriummethylat in einer trockenen Röhre zusammengebracht und mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, nach kurzer Zeit setzten sich Krystalle von Jodkalium in der Flüssigkeit ab; nach dem Oeffnen der Röhre entstand auf Zusatz von Wasser oder einigen Tropfen concentrirter Pottaschelösung keine Trübung (von Allylalkohol); als dagegen eine Probe mit saurem chromsaurem Kali und

verdünnter Schwefelsäure erwärmt wurde, entwickelte sich ein ausserordentlich scharfer Augen und Nase reizender Geruch, der ganz an Acrolein erinnerte. Wegen der geringen Menge des erhaltenen Jodvinyls konnten indessen die gebildeten Produkte nicht weiter untersucht werden; ich beschloss daher denselben Versuch mit Bromvinyl, das in beliebiger Menge gewonnen werden kann, zu wiederholen; zu diesem Zwecke wurden 2 Röhren mit je 30 grm. Bromvinyl und je 8 grm. reinem Natriummethylat beschickt und zugeschmolzen, hierauf 4 Wochen an einer vor der Sonne geschützten Stelle aufbewahrt. Schon nach wenigen Tagen zeigte sich ein krystallinischer Niederschlag in denselben, der sich allmählig vermehrte; als derselbe nicht mehr zuzunehmen schien, wurden die Röhren in eine Kältemischung gebracht und die Spitzen mit der Flamme erhitzt, trotz der starken Abkühlung öffneten sich dieselben mit starkem Druck; das reichlich entströmende Gas brannte mit intensiv leuchtender Flamme und gab beim Durchleiten durch ammoniakalische Kupferoxydullösung einen rothen Niederschlag; in einer ammoniakalischen Silberlösung erzeugte dasselbe einen weissen flockigen Niederschlag; dasselbe war also offenbar Acetylen. Als die Gasentwicklung aufhörte, wurden die Flüssigkeiten aus beiden Röhren abdestillirt: schon bei 15° begann eine farblose Flüssigkeit überzugehen; der Siedepunkt stieg allmälig auf 64° und war längere Zeit zwischen 64—68°; als das letzte übergieng, stieg das Thermometer bis 95°. Das Destillat wurde in 4 Portionen aufgefangen: ungefähr ein Dritttheil von 15—30° eine geringe Menge von 30—64° wieder ein grösserer Theil von 64—70°

von 70—95° wurde etwa 1 grm. Destillat erhalten. Bei wiederholter Fraktion gieng der erste Theil bis auf einige Tropfen von 21—24° über die 2te Portion, fiel vollständig zusammen mit der 3ten, welche zwischen 63—68° vollständig überdestillirte; der 4te Theil war zu gering, um weiter fraktionirt zu werden. Das Destillat von 22—24° war somit unverändertes Bromvinyl; das von 62—68° erwies sich als Holzgeist. Der 4te Theil war in Wasser und in concentrirter Lösung von kohlensaurem Kali löslich; einige Tropfen davon mit saurem chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure erwärmt, gaben einen ausserordentlich scharfen Geruch nach Acrolein, ganz ähnlich dem, welchen bei gleicher Behandlung das Produkt der Einwirkung von Natriummethylat und Jodvinyl zeigte. Die niedriger siedenden Destillate gaben diese Reaktion nicht; aber die aus ca. 60 grm. Bromvinyl erhaltene Menge von dieser höher siedenden Flüssigkeit war so gering, dass dieselbe nicht weiter untersucht werden konnte.

Um ferner zu untersuchen, ob der von 63—67° übergehende Theil noch einen andern Körper beigemengt enthielt, wurde derselbe mit überschüssigem Chlorcalcium zusammengebracht, und nach einiger Zeit in einem trockenen Kölbchen im Wasserbade erhitzt, dabei destillirte nichts über, diese Portion bestand somit nur aus Holzgeist.

Hiemit ist nachgewiesen, dass durch längere Einwirkung von Natriummethylat auf Bromvinyl bei gewöhnlicher Temperatur im Wesentlichen dieselbe Zersetzung eintritt, wie bei höherer; dass sich aber neben Acetylen, Bromnatrium und Methylalkohol eine geringe

Menge eines anderen Körpers bildet, der Allylalkohol sein kann. Es muss noch bemerkt werden, dass das angewandte Natriummethylat nach der von Geuther gegebenen Vorschrift bereitet war; es wurden nemlich in möglichst entwässerten Methylalkohol Natriumstücke eingebracht bis zur beginnenden Alkoholatbildung, hierauf wurde im Wasserbade abdestillirt und in das Destillat Natrium gebracht, so lange noch Wasserstoffgas durch dasselbe entwickelt wurde.

Ganz dasselbe Verhalten zeigen das Brom- und Jodvinyl bekanntlich gegen concentrirte alkoholische Kalilauge, und zwar wird das Jodvinyl noch leichter dadurch zerlegt als die Bromverbindung.

---

2. Versuche über die Einwirkung von Cyankalium und Cyansilber auf Bromvinyl.

Da die Versuche von Semenoff und Miasnikoff, Säuren mit Vinyl zu verbinden, ebenso wie die eben beschriebenen, einen gemischten Aether des Vinylalkohols darzustellen, zu keinem entscheidenden Resultate geführt hatten, hielt ich es noch für der Mühe werth zu untersuchen, ob es nicht möglich wäre, im Bromvinyl das Brom durch Cyan zu substituiren unter Verhältnissen, unter denen die meisten Brom- oder Chlorsubstitutionsprodukte in entsprechende Cyanverbindungen übergeführt werden können.

Zu diesem Zwecke stellte ich zunächst reines Cyankalium dar durch Einleiten von Blausäuregas in con-

centrirte alkoholische Kalilösung; das gebildete Cyankalium wurde rasch abfiltrirt und abgepresst, hierauf noch feucht mit überschüssigem Bromvinyl in einer Röhre eingeschmolzen; diese wurde 12 Stunden auf 140—150° erhitzt, und in einer Kältemischung geöffnet, sie öffnete sich ohne allen Druck. Der Inhalt wurde in ein gut abgekühltes Gefäss abdestillirt, von dem aus entweichende Gase durch ammoniakalische Kupferoxydullösung geleitet wurden. Die Flüssigkeit gieng vollständig zwischen 20 und 25° über, zugleich entwich eine geringe Menge Gas, das in der Kupferlösung einen schwachen rothen Niederschlag bewirkte, ohne Zweifel eine Spur Acetylen, das durch etwas zersetztes Cyankalium gebildet worden war. Das Destillat war unverändertes Bromvinyl; der Rückstand war bräunlich nicht deutlich krystallinisch, und gab eine sehr schwache Reaktion auf Brom.

Da somit durch Cyankalium keine Einwirkung auf Bromvinyl stattfand, wurde der Versuch wiederholt mit Cyansilber.

Trockenes Cyansilber wurde mit überschüssigem Bromvinyl in eine Röhre eingeschmolzen und 12 Stunden auf 120° erhitzt; beim Oeffnen in der Kältemischung zeigte sich kein Druck in derselben; der flüssige Theil gieng bis 24° vollständig über und der trockene Rückstand gab eine schwache Bromreaktion, war aber im übrigen unzersetztes Cyansilber.

Schliesslich wurde bei einem zweiten Versuche feuchtes frischgefälltes Cyansilber mit überschüssigem Bromvinyl 20 Stunden auf 120° erhitzt; die stark abgekühlte Röhre öffnete sich ebenfalls ohne Druck; die Flüssigkeit gieng bis 27° vollständig über, und erwies

sich als feuchtes Bromvinyl, dem eine geringe Menge durch Einwirkung des Wassers auf Cyansilber entstandener Blausäure beigemengt war; der Rückstand gab eine deutliche Bromreaktion.

---

3. Umwandlung des Brom- und Chlorvinyls in isomere Körper.

Das Destillat von dem zuletzt beschriebenen Versuche wurde, ohne es zu trocknen, in eine Röhre eingeschmolzen, und mehrere Tage an einer Stelle aufbewahrt, welche zuweilen dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt war; nach einiger Zeit zeigte sich eine Trübung in der Flüssigkeit, die sich allmälig vermehrte; nach etwa 5 Tagen war der ganze Inhalt in einen festen Körper umgewandelt; beim Oeffnen der Röhre entwich etwas Bromvinylgas, und es blieb in der Röhre eine weisse undurchsichtige Masse, die nach gelindem Erwärmen im Wasserbade vollständig geruchlos war.

Die Analyse ergab wie zu erwarten war, dass der Körper isomer mit dem Bromvinyl war.

Brombestimmung

I 0,358 grm. Substanz gaben 0,6240 grm. Ag Br = 0,2655 grm. Br. = 74,2 % Br.

II 0,3785 grm. Substanz gaben 0,6625 grm. Ag Br = 0,282 grm. Br = 74,48 % Br.

I	II	berechnet
74,20	74,48	74,67

Derselbe war somit nur durch eine molekulare Umwandlung aus dem Bromvinyl entstanden und scheint

offenbar identisch zu sein mit der von A. W. Hofmann [1]) durch freiwillige Umsetzung des Bromvinyls erhaltenen Substanz. Hofmann sagt in der citirten Arbeit über diesen Körper, dass es ihm nicht gelungen sei, die näheren Umstände zu ermitteln, in Folge deren diese Umwandlung vor sich gehe, indem er sich vergeblich bemüht habe, dieselbe willkürlich hervorzurufen. Die näheren Umstände unter denen ich diese isomeren Körper erhalten hatte, nemlich Gegenwart von Wasser und Einwirkung von direktem Sonnenlicht, liessen mich zuerst schliessen, dass einer dieser beiden Faktoren oder die vereinte Einwirkung beider die Umwandlung hervorgerufen hatten, eine Voraussetzung, die durch die in der Folge angestellten Versuche bestätigt wurde. Hofmann hatte bei seiner Untersuchung über das veränderte Bromvinyl Veranlassung gehabt zu glauben, dass ein geringer Gehalt an Wasser die Veränderung begünstige, er fand jedoch später, dass diess in der That nicht der Fall war; die nachstehenden Versuche führten mich in dieser Richtung zu demselben Resultate.

Zunächst wurden zwei Röhren mit über Chlorcalcium sorgfältig getrocknetem Vinylbromür beschickt und zugeschmolzen, dessgleichen zwei andere, denen einige Tropfen Wasser zugesetzt wurden; je eine der Röhren mit getrocknetem und mit feuchtem Bromvinyl wurden dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, die beiden andern wurden ins Dunkle gelegt. Von den ersteren zeigte sich nach 2 Tagen in der das feuchte Bromvinyl enthaltenden Röhre eine Trübung, nachdem diese im ganzen 6—7

1) Annal. Chem. Pharm. 115. 271.

Stunden den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt gewesen war; kurze Zeit nachher begann auch die Flüssigkeit in der zweiten Röhre sich zu trüben, und nach 6 Tagen war der Inhalt beider in den festen weissen Körper übergeführt. Die beiden anderen Röhren hielten sich im Dunkeln während 6 Wochen vollständig unverändert; als sie nach dieser Zeit in das Sonnenlicht gebracht wurden, gieng mit denselben innerhalb zwei Tagen dieselbe Veränderung vor sich. Bei späteren vergleichenden Versuchen über den Einfluss des Wassers auf diese Umwandlung trat bald in den Röhren, die feuchtes Vinylbromür enthielten, bald in denen mit getrocknetem Vinylbromür die Veränderung früher ein. Im Allgemeinen zeigte sich bei 12 verschiedenen Röhren mit Bromvinyl, welche dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt wurden, der Anfang der Veränderung nie nach 2—3 Tagen, bisweilen trat diese schon nach $^3/_4$—1 Stunde ein.

Es blieb nun weiter noch zu untersuchen, ob auch das zerstreute Licht diese Umsetzung hervorzubringen vermag, was sich mir durch mehrere Fälle, in denen dieselbe nach 2—3 Wochen eintrat, bestätigte; die Wirkung des zerstreuten Lichts scheint aber nicht so constant zu sein, wie die des direkten Sonnenlichts, indem eine Röhre während 2 Monaten im zerstreuten Licht sich ganz unverändert hielt.

Um ferner nachzuweisen, dass die im Sonnenlichte einmal begonnene Veränderung im Bromvinyl sich im zerstreuten Tageslichte weiter fortsetzt, und dass kurze Zeit der Einwirkung des Sonnenlichts genügt, um nach einiger Zeit die Veränderung hervorzurufen, wurde eine Röhre mit Bromvinyl dem Sonnenlichte ausgesetzt, bis

eine Trübung in derselben entstand und dann aus dem Lichte entfernt; die Umwandlung in derselben gieng vollständig vor sich, indessen nicht so schnell, als in einer anderen Röhre, welche während der ganzen Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt war; eine zweite Röhre wurde 15 Minuten lang dem Sonnenlichte ausgesetzt und dann in zerstreutes Licht gebracht; nach 3 Tagen trat auch in dieser die Veränderung ein.

Es ist somit festgestellt, dass der dem Bromvinyl isomere Körper durch Einwirkung von direktem Sonnenlichte willkürlich erhalten werden kann und dass diese Veränderung im zerstreuten Lichte nicht constant eintritt.

Da das Bromvinyl bei nicht sorgfältiger Reinigung leicht Spuren von Alkohol enthalten konnte, wurde auch untersucht, welchen Einfluss die Gegenwart von diesem Körper auf die Umsetzung des Bromvinyls haben kann; zu diesem Zwecke wurden 3 Röhren mit sorgfältig gereinigtem Bromvinyl beschickt; der ersten wurde kein Zusatz gegeben, der zweiten wurden einige Tropfen Alkohol zugesetzt und der dritten ca. 10—15 %; alle drei wurden um die Mittagszeit in die Sonne gebracht; nach einer Stunde begann die erste und kurze Zeit darauf die zweite sich zu verändern; die dritte trübte sich erst nach 2 Tagen. Es ist also die Gegenwart von Alkohol der Umwandlung des Bromvinyls weder günstig, noch wirkt sie derselben entgegen, wenn er nicht in zu grosser Menge zugegen ist.

Das Umwandlungsprodukt des Bromvinyls stellt eine weisse, zuweilen schwache gelbliche, bald vollständig porzellanartig undurchsichtige, bald theilweise durch-

sichtige glasartige Masse dar; letzteres Aussehen hat dasselbe namentlich, wenn die Umsetzung bei vollständiger Ruhe vor sich gieng; der Körper zeigt keine Spur von Krystallisation, ist etwas elastisch und lässt sich daher nur schwierig pulverisiren; beim Reiben mit Seide wird er stark elektrisch.

Während die Umwandlung des Bromvinyls in diesen festen Körper findet eine sehr starke Contraktion satt, wie aus den Zahlen der spezifischen Gewichte hervorgeht:

Regnault fand für flüssiges Bromvinyl das spezifische Gewicht 1,52. Das veränderte Bromvinyl dagegen hat ein spezifisches Gewicht von 2,075. Die Bestimmung desselben wurde im Piknometer in destillirtem Wasser ausgeführt; da der Körper vom Wasser schwierig befeuchtet wird, so war wiederholtes Auspumpen unter der Luftpumpe erforderlich, bis alle demselben anhängende Luftblasen entfernt waren.

Derselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether völlig unlöslich, nur von kochendem Chloroform oder Benzol wird eine sehr geringe Menge davon aufgenommen. Durch Erhitzen oder auf andere Weise kann es nicht mehr in die ursprüngliche Verbindung übergeführt werden. Beim Erhitzen auf 100° verändert es zunächst seine Farbe und bekommt ein grauviolettes Aussehen, ohne zunächst an Gewicht zu verlieren; bei 125—130° fängt es an sich zu zersetzen, bei stärkerem Erhitzen quillt es auf und liefert neben stark sauren Dämpfen, die mit russender Flamme brennen, eine geringe Menge von einem öligen Destillate. Merkwürdig ist seine grosse Resistenz gegen alkoholi. Kali, selbst bei längerem Kochen mit einer ganz concentrirten Lösung desselben wird durchaus

kein Brom abgespalten; erst bei 12stündigem Erhitzen damit auf 140—150° wird es vollständig zerlegt; dieselbe Zerlegung findet statt, wenn es mit Wasser auf 180—200° 15 Stunden lang erhitzt wird, nach dem Oeffnen der Röhren, was ohne Druck geschieht, enthält die wässrige Flüssigkeit alles Brom als Bromwasserstoff; beim Verdunsten derselben bleibt eine sehr geringe Menge einer in Nadeln krystallisirenden organischen Verbindung zurück, die Brom enthält; der in den Röhren zurückbleibende feste Körper ist von schwarzbrauner Farbe, die sich beim Liegen an der Luft in rothbraun verändert, und ist in Lösungsmitteln ebenfalls vollständig unlöslich.

Wasserstoffsäuren zeigen auf das umgewandelte Bromvinyl gar keine Einwirkung, ebenso Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure in der Kälte; von ersterer wird es beim Erwärmen unter Verkohlung zerstört, letztere zeigt selbst in der Siedhitze kaum eine Einwirkung.

Freies überschüssiges Brom löst dasselbe auf und scheint eine lockere Verbindung damit einzugehen, welche aber auf Zusatz von Wasser, Alkohol oder Alkalien wieder in Brom und den ursprünglichen Körper zerlegt wird.

Aehnliche Umsetzungen sind schon vor längerer Zeit von zweifach gechlortem Aethylen von Regnault [1]) und von zweifach gebromtem Aethylen durch Sawitsch [2]) beobachtet worden.

---

1) Annal. chim. phys. LXIX. 151.
2) Jahresber. d. Chemie 1860. 431.

Ueber ein analoges Verhalten des Chlor und Jodvinyls habe ich in der mir zu Gebote stehenden Literatur keine Angaben gefunden und unternahm desshalb zu untersuchen, ob auch diese beiden Verbindungen ähnliche Umsetzungen zu erleiden fähig sind oder nicht, und unter welchen Umständen dieselben eintreten.

Zur Darstellung des Chlorvinyls verfuhr ich in folgender Weise: Aethylenchlorür wurde mit starker alkoholischer Kalilauge im Ueberschuss zusammengebracht, und 3 Tage unter häufigem Umschütteln in einer gut verschlossenen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen; hierauf wurde im Wasserbade bei aufsteigendem Kühler abdestillirt, von dem Kühler aus wurden die Gase zunächst durch eine leere Flasche geleitet, in welcher übergerissener Alkohol oder Aethylenchlorür zum grössten Theile verdichtet wurden, die Flasche war in Verbindung mit einem Chlorcalciumrohr, das von Kochsalz und Eis umgeben war, und dieses endlich mit einer U förmigen Röhre, die in einer Kältemischung von krystallisirtem Chlorcalcium und Schnee sich befand, in welcher das Chlorvinyl gesammelt wurde.

Um nun auch hier zu untersuchen, ob das Sonnenlicht oder Gegenwart einer geringen Menge Wasser eine der Umwandlung des Bromvinyls ähnliche Veränderung hervorrufen oder begünstigen würde, wurden 3 Röhren mit trockenem Chlorvinyl beschickt; zu einer derselben wurden einige Tropfen Wasser zugesetzt; die letztere und eine Röhre mit trockenem Chlorvinyl wurden dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt und die dritte in's Dunkel gebracht; in den beiden ersten entstand nach 6—7 Stunden fast gleichzeitig eine Trübung, die sich

beim Schütteln als weisser flockiger Niederschlag absetzte, und nach etwa 8 Tagen war der Inhalt in eine blendend weisse vollständig undurchsichtige feste Masse verwandelt. Die 3te Röhre zeigte auch nach 4 Wochen gar keine Veränderung; als dieselbe nachher etwa 3 Wochen im zerstreuten Lichte aufbewahrt wurde, gieng mit ihr dieselbe Veränderung vor sich wie mit den beiden ersten, nur viel langsamer als bei diesen.

Offenbar geschieht also auch diese Umwandlung des Chlorvinyls unter dem Einflusse des Sonnenlichts.

Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich nur ein geringer Druck in denselben und es entwich etwas Chlorvinylgas. Der feste Körper war eine ausserordentlich zähe zusammenhängende Masse von blendend weisser Farbe, ohne Spur von Krystallisation;

2 Chlorbestimmungen ergaben folgende Zahlen:

I 0,424 grm. Substanz gaben 0,971 grm. Ag Cl
= 0,2402 grm. Cl = 56,65 % Cl.

II 0,352 grm. Substanz gaben 0,8045 grm. Ag Cl
= 0,199 grm. Cl = 56,53 % Cl.

I	II	berechnet
56,65	56,53	56,80

Das umgewandelte Chlorvinyl besitzt fast in allen Beziehungen die von dem veränderten Bromvinyl beschriebenen Eigenschaften; es wird von Lösungsmitteln und Säuren ebensowenig angegriffen wie jenes. Von flüssigem Brom wird es dagegen nicht gelöst. Beim Erhitzen mit alkohol. Kali und mit Wasser wird es zerlegt wie die Bromverbindung, nur noch schwieriger als diese. Beim Reiben mit Seide wird es noch stärker

elektrisch als die Bromverbindung, ebenso ist es elastischer als diese, und kann nur mittelst der Scheere zerkleinert werden; es lässt sich ohne Zersetzung auf 130° erhitzen, bei höherer Temperatur schmilzt es und liefert neben reichlichen Mengen saurer Dämpfe ein braunes Destillationsprodukt, das sich in Alkohol mit blauer Fluorescenz löst.

Das spez. Gewicht des Körpers musste, da derselbe von Wasser fast gar nicht benetzt wird, in Alkohol bestimmt werden und wurde dafür erhalten die Zahl 1,406.

Es war wahrscheinlich, dass auch auf die Umwandlung des oben erwähnten zweifach gechlorten und zweifach gebromten Aethylens das Licht von Einfluss sei; um diese Vermuthung zu bestätigen, wurde eine Portion Chlorvinyl mit Chlor gesättigt und das erhaltene Monochloräthylenchlorür mit alkoholischer Kalilauge behandelt; aus dem Destillate wurde das zweifach gechlorte Aethylen durch Wasser gefällt und rektificirt; es gieng vollständig bei 36° über. Das Produkt wurde in zwei Theile getheilt, und die eine Portion dem Sonnenlichte ausgesetzt, während die andere im Dunkeln aufbewahrt wurde; die erstere war nach 2 Tagen in einen festen weissen Körper umgewandelt, während die andere unverändert blieb. Vermuthlich ist auch die von Sawitsch beobachtete Umwandlung des zweifach gebromten Aethylens durch dieselben Ursachen bedingt.

Bei der Untersuchung über das Verhalten des Jodvinyls in dieser Richtung traten zunächst wieder die am Eingange erwähnten Schwierigkeiten der Darstellung

dieses Körpers entgegen; daher bemühte ich mich in erster Linie durch eine Reihe von Versuchen eine Methode zu finden, um das Jodvinyl in reichlicherer Menge erhalten zu können.

Wird Aethylenjodür mit alkoholischem Kali zusammengebracht, so tritt, wenn die Kalilösung nicht sehr verdünnt ist, sofort eine reichliche Gasentwicklung unter Erwärmung ein, das Aethylenjodür zerfällt fast vollständig in Jod und Aethylengas, nur ein sehr kleiner Theil zersetzt sich in Jodvinyl und Jodwasserstoff; nach dem Abdestilliren findet sich in der Flüssigkeit wie Semenoff[1]) beobachtete eine geringe Menge Jodoform. Als nach der von Regnault und Kopp angegebenen Methode, nemlich Kochen des Aethylenjodürs mit concentrirtem alkoholischem Kali, verfahren wurde, wurden bei wiederholten Versuchen mit je ca. 25 grm. Aethylenjodür im Destillate durch Zusatz von Wasser immer nur wenige Tropfen einer öligen Flüssigkeit abgeschieden; auch wenn die Kalilösung unter Vermeidung von jedem Ueberschuss zur Einwirkung kam, wurde kein besseres Resultat erzielt. In der Folge fand ich, dass, wenn man durch Anwendung einer verdünnteren Kalilösung, welche man anfangs erst bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lässt, die stürmische Reaktion vermeidet, eine etwas bessere Ausbeute an Jodvinyl erhalten wird. Die reichlichste Ausbeute daran erhielt ich nach folgendem Verfahren:

30 grm. Jodäthylen wurden mit einer Lösung von 20 grm. Kalihydrat in 400 grm. Alkohol übergossen,

1) Zeitschr. Chem. Pharmac. 1864, 673.

und in einem verschlossenen Kolben unter öfterem Umschütteln mehrere Tage im Dunkeln stehen gelassen. Allmälig verschwanden die Krystalle des Jodäthylens, und es setzte sich eine reichliche Menge Jodkalium ab; nach 3 Tagen wurde im Wasserbade abdestillirt, im Destillate konnten etwa 2—3 grm. einer schweren farblosen Flüssigkeit abgeschieden werden. Diese von mehreren Darstellungen gesammelt, wurde mit Chlorcalcium entwässert und abdestillirt, der grösste Theil gieng bei 54—56° über und besass die vom Vinyljodür angegebenen Eigenschaften; gegen das Ende der Destillation stieg das Thermometer rasch auf über 180°, bei welcher Temperatur unter Freiwerden von Jod eine braune sehr schwere Flüssigkeit übergieng, welche offenbar durch weitere Einwirkung des Alkali's auf das entstandene Jodoform gebildet war und aus Methylenjodür bestand. Die Menge desselben war um so bedeutender, je stärker die bei Darstellung des Jodvinyls angewandte Kalilauge war.

Andere Versuche, das Jodvinyl durch längeres Erhitzen von Jodkalium mit Bromvinyl zu gewinnen erwiesen, dass diese beiden Körper gar nicht auf einander einwirken.

Versuche das dem Jodvinyl isomere jodwasserstoffsaure Acetylen darzustellen durch längeres Erhitzen von concentrirter Jodwasserstoffsäure mit überschüssigem Acetylen auf 100° ergaben, dass die Einwirkung dieser Körper auf einander eine sehr unvollständige war; beim Oeffnen der Flaschen zeigte sich, dass nur eine geringe Menge Acetylen verschwunden war; in der Flüssigkeit, die von ausgeschiedenem Jod braun gefärbt war, ent-

standen nach einiger Zeit Krystalle vermuthlich von zweifach Jodacetylen, im Destillate wurde auf Zusatz von Wasser nur eine geringe Trübung erzeugt.

Um die Einwirkung des Sonnenlichts auf das Jodvinyl zu untersuchen, wurde eine Quantität davon in einer Röhre eingeschmolzen und dem Sonnenlichte ausgesetzt; nach kurzer Zeit färbte sich dieselbe braun von ausgeschiedenem Jod, und zeigte auch nach längerer Zeit keine weitere Veränderung mehr. Obwohl es unentschieden ist, ob das Jodvinyl überhaupt eine ähnliche Umsetzung erleiden kann wie das Chlor- und Bromvinyl, schien es mir doch von Interesse, zu untersuchen, in wie fern die Gegenwart von freiem Jod auf eine solche Umwandlung, wenn sie möglich war, von Einfluss sein konnte; zu dem Ende wurden 2 Röhren mit Bromvinyl beschickt, und der einen eine Spur freies Jod zugesetzt; hierauf wurden beide dem Sonnenlichte ausgesetzt; das reine Bromvinyl zeigte sich nach kurzer Zeit vollständig umgewandelt; in der andern Röhre trat auch nach längerer Zeit keine Veränderung mehr ein. **Die Gegenwart von freiem Jod scheint also die Umwandlung vollständig zu verhindern.**

Zum Schlusse wurde noch der Versuch angestellt, ob entsprechende Allylverbindungen, die ihrer Zusammensetzung nach als homolog den Vinylverbindungen angesehen werden können, ähnliche Umsetzungen erleiden können wie die letzteren. Zu dem Zwecke wurden mehrere Röhren mit getrocknetem Chlor- Brom- und Jod-allyl und eben solche, denen eine geringe

Menge Wasser zugesetzt war, während 4—5 Wochen dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt; in den ersteren trat gar keine Veränderung ein, ausser dass sich in der Jodverbindung Jod abschied; in den letzteren dagegen zeigte sich eine deutliche Bildung von Acroleïn, das durch seinen Geruch und die Reduktion von Silberlösung leicht erkenntlich war. Die Menge des gebildeten Acroleïns war am wenigsten in der Chlorverbindung, und am reichlichsten in der Jodverbindung, bei dieser zugleich unter Abscheidung von Jod, schien indessen bei längerem Liegen in der Sonne nicht weiter oder nur sehr allmälig zuzunehmen.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Hoppe-Seyler ausgeführt; bei dieser Gelegenheit ist es mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer für seine vielfache freundliche Unterstützung meinen innigsten Dank auszudrücken.